

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027623

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl. D01F 6/74

D03D 15/00

D03D 15/08

(21)Application number : 06-161211 (71)Applicant : TOYOB0 CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1994 (72)Inventor : TANI KATSUYA

(54) POLYBENZAZOLE FIBER AND ITS FABRIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polybenzazole fiber having a color tone suitable for a clothing-like product and a textile fabric composed mainly of this fiber.

CONSTITUTION: The polybenzazole fiber is dyed till the middle part in its cross-section and has $\geq 4.0\text{GPa}$ strength and $\geq 140\text{GPa}$ initial elasticity modulus. As the polybenzazole, e.g. polybenzooxazole (PBO) homopolymer, polybenzothiazole(PBT) homopolymer and a random, sequential and block copolymer between PBO and PBT are exemplified. As the pigment, e.g. an organic pigment such as pigment yellow 12, pigment yellow 13, pigment orange 16, pigment blue 7 or pigment blue 15 or an oil-soluble dye such as solvent green 28 or solvent green 13 is used. A textile fabric is produced by using the above- mentioned polybenzazole fiber as the main component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.07.2001

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other

BEST AVAILABLE COPY

than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3528247

[Date of registration] 05.03.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Polybenzazole fiber which is colored to the cross-section core of fiber, and has 4.0 or more GPas of reinforcement, and 140 or more GPas of initial moduli of elasticity.

[Claim 2] The fiber textile constituted considering polybenzazole fiber according to claim 1 as a principal component.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the fiber textile which is colored and has a high dynamics property. It is related with the polybenzazole fiber and the fiber

textile which can be preferably used as a material of garments approximation articles, such as a bulletproof vest with which a still more detailed dynamics property with high this invention and aesthetics are demanded, a helmet, a protection manual bag, and an apron.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, all aromatic polyamide fiber and all the aromatic polyester fiber which are called super fibers have been widely used taking advantage of properties, such as outstanding its reinforcement and rate of high elasticity, and thermal resistance, chemical resistance, in fields, such as highly efficient garments, for example, a uniform, and a seat belt, a safety belt. The common garments approximation article which it is unrefined to recent years and is excellent in functionality using the union yarn and commingled yarn of polyester fiber, a polyamide fiber, and said super fibers, for example, the suite for sport leisure, is developed.

[0003] Industrial industrial engineering of the polybenzazole fiber which has a recently still higher dynamics property, for example, the tensile strength exceeding 4.0GPa(s) and the initial modulus of elasticity exceeding 140GPa(s), the high thermal resistance of 670 degrees C, for example, decomposition initiation temperature, and limiting-oxygen-index 56 grade was developed. In connection with this, this fiber has come to attract attention as a material of not only the object for industrial materials but said garments approximation article.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally polybenzazole fiber took on the color tone of yellow thru/or a tea network, and since it was non-dyeability, the application as a garments approximation article tended to have received the limit in the usual color in respect of the color tone.

[0005] That is, the fiber which can be dyed polybenzazole fiber with the usual color or the fiber dyed or colored, doubling, or when it doubles and twists or the means of making it interlace using the compressed air etc. is provided, a surface color tone changes with tingibility fiber or the fiber dyed or colored periodically, or the line of thread obtained presents a marbled tone in many cases. The textile which carried out knitting and weaving by the line of thread with such an uneven color tone has the fault that a pattern that it is called a grain tone or moire is easy to be formed in a front face.

[0006] Moreover, when it is going to give a dye affinity by the approach of copolymerizing the monomer which has a dyeing seating position in polybenzazole, the method of introducing the third component into polybenzazole, disturbing the fine structure, and aiming at distribution of a fiber molecule, etc., it leads also to increase

of the raw material which the dynamics property and heat characteristic of fiber tend to fall victim, and reforming takes, or processing costs.

[0007] Furthermore, although there is also an approach using the polybenzazole polymer which introduced the copolymer or the third component of the monomer which has the thermoplastic synthetic-resin polymer of a tingibility and the above mentioned dyeing seating position in the sheath section in the compound spinning of a sheath core mold, the outstanding description in which polybenzazole fiber has all falls victim.

[0008] Therefore, the purpose of this invention is to cancel these faults derived from the non-dyeability of polybenzazole fiber, and offer the fiber textile which makes the main constituent the polybenzazole fiber and this fiber which have a color tone applicable to a garments approximation article.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons paid their attention to the so-called dope dyeing method for adding a coloring agent into a spinning undiluted solution, and performing spinning that said purpose should be attained. As a result of inquiring with the application of this spinning method to the spinning of polybenzazole at a detail, by using the color or pigment which is not changed in color at the temperature of 180 degrees C or more as a coloring agent, without spoiling a dynamics property, it found out that the polybenzazole fiber of the good color tone colored to the interior of the cross section of fiber was obtained, and resulted in this invention.

[0010] That is, it is colored to the cross-section core of fiber, and the polybenzazole fiber of this invention has 4.0 or more GPas of reinforcement, and 140 or more GPas of initial elastics modulus.

[0011] Moreover, the fiber textile of this invention is constituted considering said polybenzazole fiber as a principal component.

[0012] The polybenzazole fiber of this invention can carry out dope dyeing spinning of the dope which consists of a polybenzazole (PBZ) polymer, and can obtain it.

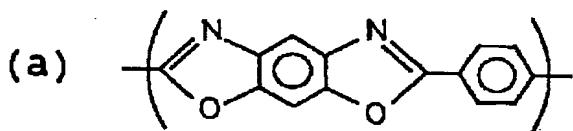
[0013] Hereafter, this invention is explained to a detail. the polybenzazole (PBZ) used by this invention -- the poly benzooxazole (PBO) homopolymer, a polybenzothiazole (PBT) homopolymer, and the random of them PBO and PBT -- sequential or a block copolymerization polymer is said. such poly benzooxazole, polybenzothiazoles, and those random -- sequential or a block copolymerization polymer for example, Wolfe ** -- "liquid crystal polymer constituent -- "A process and manufacture (Liquid Crystalline PolymerCompositions, Process and Products)" U.S. Pat. No. 4,703,103 (October 27, 1987), a liquid crystal polymer constituent, A process and manufacture

(Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products)" U.S. Pat. No. 4,533,692 (August 6, 1985), "A liquid crystal Pori (2, 6-benzothiazole) constituent, a process and manufacture (Liquid Crystalline Poly (2, 6-Benzothiazole) Composition, Process and Products)" U.S. JP,4,533,724,B (August 6, 1985) "Liquid crystal polymer constituent, process, and manufacture (Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products)" U.S. JP,4,533,693,B (August 6, 1985), P-benzoxazole stable in "thermal oxidation and P-benzothiazole polymer () of Evers [Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and] p-Benzobisthiazole Polymers" U.S. JP,4,359,567,B (November 16, 1982) Tasi's and others "process [of a heterocycle block copolymer] (Method for making Heterocyclic Block Copolymer)" U.S. Pat. No. 4,578,432 (March 25, 1986) etc. — it is indicated.

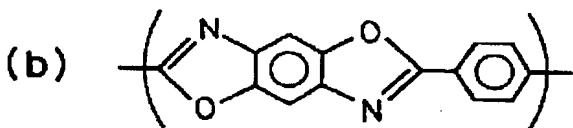
[0014] As a structural unit included in a PBZ polymer, it is preferably chosen from a rye OTORO pick liquid crystal polymer. A monomeric unit consists of a monomeric unit expressed with following structure-expression (a) – (h), and consists of a monomeric unit chosen from structure-expression (a) – (c) still more preferably.

[0015]

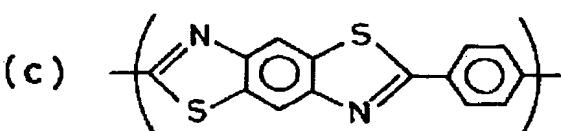
[Formula 1]



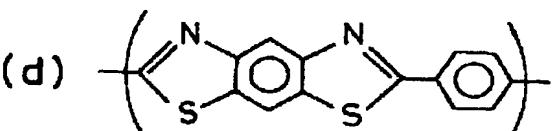
[Formula 2]



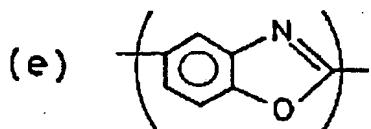
[Formula 3]



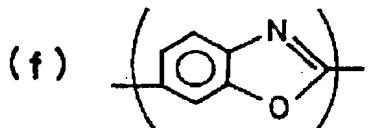
[Formula 4]



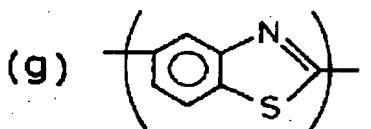
[Formula 5]



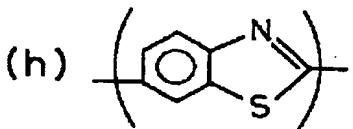
[Formula 6]



[Formula 7]



[Formula 8]



[0016] As a suitable solvent for forming the dope of a PBZ polymer, the acid of a non-oxidizing quality which may dissolve cresol and a PBZ polymer is mentioned. As an example of a suitable acid solvent, polyphosphoric acid, methansulfonic acid, high-concentration sulfuric acids, and such mixture are mentioned. Still more suitable solvents are polyphosphoric acid and methansulfonic acid among these solvents. Moreover, the most suitable solvent is polyphosphoric acid. The polymer concentration in the solvent in a PBZ polymer dope is at least 7 % of the weight preferably, and is at least 14 % of the weight most preferably at least 10% of the weight still more preferably. The maximum concentration is limited by the handling nature after [actual] calling it the solubility of a polymer, and dope viscosity. For those marginal factors, polymer concentration does not exceed 20 % of the weight by usual.

[0017] The above-mentioned PBZ polymer, a copolymer, and a dope are compoundable with well-known technique. for example, Wolfe ** -- above-mentioned U.S. JP,4,533,693,B (August 6, 1985), Sybert's and others U.S. JP,4,772,678,B (September 20, 1988), and the U.S. Pat. No. 4,847,350 number (July 11, 1989) of Harris see. Moreover, about a PBO synthesis method, it is Patent Publication Showa

63-500529, for example. A number official report has a publication, a PBZ polymer -- Gregory ** -- United States patent according to 5,089,591 (February 18, 1992) -- the inside of the acid solvent of dehydration nature -- the macromolecule quantification with a high reaction rate is comparatively possible under an elevated temperature and a high shear condition.

[0018] An oil color and an organic pigment are mentioned as a coloring agent used by this invention. Although there is especially no limit in the class of coloring agent to be used, not causing a chemical reaction or transformation by the solvent which constitutes the aforementioned spinning undiluted solution represented with the chemical terms and conditions in a fiber process, for example, the water used for washing, polyphosphoric acid, methansulfonic acid, etc., and polybenzazole, and the thermal resistance which is not further changed in color under the physical terms and conditions at the time of manufacture of fiber are required for a coloring agent. Specifically, thermal resistance means not changing in color, when it heats for 10 minutes at at least 180 degrees C here. As an organic pigment applicable to this invention from a starting viewpoint, it is a Color Index name and the pigment yellow 12, the pigment yellow 13, pigment Orange 16, the pigment blue 7, and pigment blue 15 grade are illustrated. Moreover, as a desirable thing, solvent Green 28 and salt green 13 grade can be mentioned by the oil color. Although a kind may be independently used for these coloring agents, it is also possible to use two or more sorts together from the point of a hue.

[0019] When the coloring agent used in this invention is an organic pigment, the mean particle diameter of an organic pigment has the desirable range of 0.1-0.3 micrometers. It is because the dynamics property of fiber, for example, reinforcement, abrasion resistance, flexibility, etc. are spoiled when secondary condensation of a particle is produced in a spinning undiluted solution, tinting strength declines, when mean particle diameter is less than 0.1 micrometers, and mean particle diameter exceeds 0.3 micrometers.

[0020] In order to make a polybenzazole spinning undiluted solution add and distribute said coloring agent (1) between the feeders of the so-called condensation hour system and (2) spinning undiluted solution and spinning equipment which add the coloring agent of a constant rate beforehand to a condensed system In addition, a feeder means the migration facility with which polymerization equipment is attached to the storage tank of a spinning undiluted solution, and it when a polymerization process and a spinning process are discontinuous again when the polymerization process and the spinning process are continuation-ized, the method before the

so-called spinning which carries out in-line supply of the coloring agent, and is mixed, and here. (3) Approaches, such as the so-called spinning hour system which sets between the interior of spinning equipment, for example, pressure-up equipment, and a spinneret, and supplies and mixes a coloring agent, are mentioned. A spinning hour system is suitable among these approaches. Because, since even a spinning facility is polluted with a coloring agent from a condensation iron pot, since [that the contamination range of equipment is wide] washing costs are high, except when said condensation hour system needs washing of the large range on the occasion of the change of a coloring agent, and it produces the method before spinning in large quantities in the same color tone similarly, it is hard to adopt it. On the other hand, a spinning hour system is because the contamination range by the coloring agent is narrow, so the brand change activity of a coloring agent is easy and change costs are also cheap compared with front 2 persons' approach. In addition, although a spinning hour system can adopt both the injection method and the masterbatch method, it is desirable to adopt the latter, when the viscosity of a polybenzazole spinning undiluted solution being high and the homogeneity dispersibility of a coloring agent are taken into consideration.

[0021] Although the addition of the coloring agent to a spinning undiluted solution is based also on the class of coloring agent, it is 1 – 5 % of the weight preferably, and is 2 – 3 % of the weight especially preferably. It is hard to obtain the dark color of polybenzazole fiber that the addition of a coloring agent is less than 1 % of the weight, and aesthetics is spoiled. Moreover, it is because the condition of spinning will get worse and will spoil the dynamics property of the polybenzazole fiber obtained, for example, reinforcement, abrasion resistance, flexibility, etc., if an addition exceeds 5 % of the weight.

[0022] The polybenzazole fiber of this invention needs the tensile strength of 4.0GPa(s), and to have the dynamics property of the initial modulus of elasticity in tension of 140GPa(s) at least at least. When less than 4.0 GPAs or an initial modulus of elasticity in tension is less than 140 GPAs, the dynamics property of the textile which carried out knitting and weaving using this fiber or this fiber becomes low, and it becomes impossible for the tensile strength of this fiber to compete with all aromatic polyamide fiber, all aromatic polyester fiber, and ultra-high-molecular-weight-polyethylene fiber. Moreover, the effectiveness of lightweightizing based on the high tensile strength and the high primary stage modulus of elasticity in tension which are the description of this fiber is also lost.

[0023] Moreover, 25 or less Haruka's thing has [the polybenzazole fiber of this

invention] the desirable average diameter of the POIDO cross section on the front face of fiber required in the Guinier plot of corniculus X-ray scattering. The trouble which this invention persons encountered first in development is the problem of homogeneity distributions, such as a coloring agent. As a result of considering the relation between the fiber structure and homogeneity dispersibility wholeheartedly, it became clear that the average diameter and homogeneity dispersibility in a fiber cross section of the void measured by the corniculus X-ray scattering of polybenzazole fiber correlate. In polybenzazole fiber, generally it is easy to generate a void and can observe easily under a microscope. What such a huge void will check the homogeneity dispersibility of a coloring agent for can be presumed easily. Even when it cannot observe under a microscope, many small voids exist. Corniculus X-ray scattering can estimate minute POIDO 100A or less. When the diameter of a void of such a minute void was measured, and the homogeneity dispersibility of a coloring agent carrying out inverse relationship to the size and the diameter of a void became 25A or less, it was found out that void size will not affect homogeneity dispersibility.

[0024] Facing carrying out solution spinning of the polymerization dope which consists of a polymer which uses polybenzazole as a principal component, and polyphosphoric acid as one of the approaches of making a void diameter 25A or less, and manufacturing fiber, and giving at least one side of a finishing compound which made the textile oil agent and the textile oil agent distribute insoluble impalpable powder before a desiccation process to fiber, and drying at low temperature if possible at the time of a desiccation process found out that big effectiveness was shown.

[0025] Measurement of the diameter of a void can be performed as follows.

Measurement of <measuring method of diameter of void> corniculus X-ray scattering reinforcement is performed using a KURATSUKI camera. About 6m of sample fiber is twisted around a measurement electrode holder. The output of an X-ray is 45kv150mA, with a nickel filter, monochrome-izes CuK alpha rays and uses them. In 42mm and a width-of-face limit slit, the vertical limit of 0.07mm and a light sensing portion slit performed [the vertical limit slit of a KURATSUKI camera] 10mm and a width-of-face limit by 0.14mm. Measuring range is 3 times from 0.1 degrees. A step size is a 0.025 degree unit and is integrated 30 seconds or more than it. Amendment of background dispersion is performed using a degree type from a sample and the measurement result of air dispersion.

$$I = \mu I_{\text{sample}} - I_{\text{air}} \text{ micro} = I_{\text{air}}(O) / I_{\text{sample}}(O)$$

They are the observation dispersion reinforcement in the condition that I paid true dispersion reinforcement and I_{sample} paid the sample here, and I_{air}. The

reinforcement measured without paying a sample is shown. Measurement on the strength is performed by zero diffusion angle after sample measurement, and the absorption coefficient of a sample is determined. Measurement of void size is performed using a Guinier plot. The logarithm of dispersion reinforcement (I) and the square of dispersion PEKUTORU (k) are plotted, and the value of the square of k is 2 0.01A from 0. Straight-line approximation is carried out about the data of the range, and a void diameter (D) is calculated using a degree type from a slope of a line (s).
D=2(2S)1/2[0026] The fiber textile which this invention was colored is constituted considering the above mentioned colored polybenzazole fiber as a principal component. The colored polybenzazole fiber may be continuous glass fiber, a staple fiber, or spun yarn, and knitting, textiles, a nonwoven fabric, etc. are contained in the gestalt of a fiber textile. Moreover, in the range which does not spoil remarkably the dynamics property and color tone of this fiber textile, other colored fiber or tingibility fiber may be mixed. Moreover, there is no limit in a means to constitute a textile, and any well-known approach can usually be used. for example, the conventional shuttle -- a weaving machine and jet -- a weaving machine and a gripper shuttle -- innovative shuttle loess, such as a weaving machine and a rapier loom, -- they are the approach of carrying out the volume on ** using the approach of carrying out weaving using a weaving machine, for example, a circle type knitting machine, and a flat tip knitting machine, the approach of carrying out the laminating of Webb and using as a nonwoven fabric, etc.

[0027]

[Example] First, the evaluation approach in this invention is shown.

[0028] After putting a <measuring method of fineness> sample for 24 hours by the laboratory of reference condition (condition of the temperature of 22**2 degrees C, and 65**2% of relative humidity), 90m of samples was extracted using the wrap reel, the weight was measured, and it converted into the weight of 9000m, and considered as fineness.

[0029] <Measuring method of the tensile strength and the initial elastic modulus of fiber> JIS According to 7.5.1 of L1013 (1981), the tensilon type testing machine made from Cage En Tech was used by the laboratory of reference condition, and the strong ductility of a line of thread was measured by part for **** spacing [of 20cm], and 100%/of speeds of testing, and n= 10.

[0030] The color tone of fiber and a textile was judged by the <colorimetry approach of fiber> viewing.

[0031] <Test method of colorfastness> JIS According to the test method of a

publication, colorfastness was evaluated to L0842 (1988).

[0032] <Test method of fastness to rubbing> JIS Based on L0849 (1971), the friction tester 2 mold estimated the fastness to rubbing of dryness and a damp or wet condition.

[0033] The limiting viscosity measured at the temperature of 25 degrees C by using [example 1] methansulfonic acid as a solvent heats the polyphosphoric acid solution (14 % of the weight of concentration) of the poly benzoxazole polymer of 28 dl/g at 170 degrees C. As a coloring agent, C.I. pigment blue 15[Phthalocyanine and Blue, Nippon Pigment Co., Ltd. make and C.I.74160] was added so that the amount to a poly benzoxazole polymer might become 20 % of the weight (the amount to a dope is 2.8 % of the weight), mixing and distribution of were done using the kneader, and the thick coloring object A (masterbatch) was obtained.

[0034] After 170 degrees C has, on the other hand, heated the non-colored spinning undiluted solution B (14 % of the weight of concentration) which dissolved the poly benzoxazole polymer in polyphosphoric acid, pressure-up equipment was passed, and spinning equipment was supplied. The non-colored spinning undiluted solution B was measured using the gear pump within this spinning equipment, and on the other hand, it was pressed fit in the passage of the non-colored spinning undiluted solution B, measuring said thick coloring object A so that the coloring agent content of the poly benzoxazole fiber obtained by another gear pump may become 1.6 % of the weight. Thus, the spinning undiluted solution C with which the thick coloring object A was added by the non-colored spinning undiluted solution B was obtained.

[0035] After passing the quiescence mixer (static mixer) which has 15 elements for this spinning undiluted solution C, the particle packed bed of 50mm of thickness which consists of an inorganic substance further, and the distributor with which two or more pores with a diameter of 2mm were punched in the shape of a grid were passed. Subsequently, the spinning undiluted solution C was introduced into two or more quiescence mold mixers arranged in juxtaposition behind this distributor, and the coloring agent was mixed and diffused. The layered product which consisted of textiles of the sintering metal fiber whose diameter is furthermore 10 micrometers was passed. and 0.20mm of apertures, hole length 0.44mm, and a hole -- it breathed out from the spinneret which has 332 pores by part for number 0.226g/per the temperature of 173 degrees C, and solitary foramen.

[0036] After spraying air with a temperature of 70 degrees C continued and rectified by the spun line of thread in the range of 2-47cm of the lower part of this spinneret by 0.5m/second in rate, the phosphoric-acid liquid of 20 % of the weight of concentration

maintained at the temperature of 20**2 degrees C arranged in the location of 50cm of lower parts of this spinneret was introduced into the extract bath of a funnel mold configuration used as an extract medium. Subsequently, after winding around two or more first rolls (group) installed down [besides this extract bath] and making the direction of a ***** line of thread change, while winding around the second-volume roll (group) almost and releasing tension, water injection was carried out to the transit line of thread from the spray equipment formed in the location close to this roll (group), and the solvent was extracted. After giving the spinning oils which use a polyether as a principal component successively to a line of thread 0.8% of the weight to fiber, sequential passage of two or more roll groups heated by the temperature of 180–240 degrees C was carried out, and it dried so that the moisture regain of a line of thread might become 2 or less % of the weight. After giving the spinning oils which furthermore use a polyether as a principal component 0.8% of the weight to fiber, it wound up in the package the rate for 200m/. Thus, the poly benzoxazole fiber of this invention was obtained. The evaluation result of the obtained fiber is shown in Table 1. [0037] Poly benzoxazole fiber was obtained like the example 1 except having changed so that the coloring agent content of [example 2] poly benzoxazole fiber might become 2.7% of the weight. The evaluation result of the obtained fiber is shown in Table 1.

[0038] Poly benzoxazole fiber was obtained like the example 1 except having changed the amount of mixing of the thick coloring object A to the non-colored spinning undiluted solution B so that the coloring agent content of [examples 1–2 of comparison] poly benzoxazole fiber might become 0.7 % of the weight (example 1 of a comparison), and 3.7 % of the weight (example 2 of a comparison), respectively. The evaluation result of the obtained fiber is shown in Table 1.

[0039] It replaces with the coloring agent C.I. pigment blue 15 in examples 3–4 and the [example 3 of comparison] example 1. Respectively C.I. solvent Green 28 [the Hoechst A.G. make] (example 3), C. Poly benzoxazole fiber was obtained like the example 1 except having used the I. solvent violet 13[Cby Hoechst A.G.] (example 4).I. pigment red 53 [the Nippon Pigment Co., Ltd. make] (example 3 of a comparison). The evaluation result of the obtained fiber is shown in Table 2.

[0040] Non-colored poly benzoxazole fiber was obtained on the same silk manufacture conditions as an example 1 except having not added a coloring agent in the [example 4 of comparison] example 1. Disper TL 1 g/l was dyed at the assistant 2% of color concentration, and a dispersant for this using the disperse dye [Disperse FastBlue B/Diacelliton Fast Blue BF] (the Mitsubishi Kasei Corp. make, C.I.61500) on

the conditions for temperature, and acetic-acid 0.5 ml/l, bath ratio 1:100, and 130 degrees-C x 60 minutes of time amount. Subsequently, after 70-degree C warm water washed for 20 minutes, grant and desiccation of finishing oils were performed. Both the colorfastness and fastness to rubbing of coloring fiber that were obtained were very inferior with the 1st class.

[0041]

[Table 1]

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--------|---------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ポリマー | 種類 | — | PBO | PBO | PBO |
| 着色剤 | 名称 | — | C. I. ピグメント ブルー・15 | C. I. ピグメント ブルー・15 | C. I. ピグメント ブルー・15 |
| | 添加方法 | — | 紡糸時 添加 | 紡糸時 添加 | 紡糸時 添加 |
| | 含有率 | 重量% | 1. 6 | 2. 7 | 0. 7 |
| 紡糸調子 | 背圧上昇 | kg/cm ² | 2. 8 | 3. 3 | 1. 7 |
| 評価(※条) | 色調 | — | ○ | ○ | × |
| | 染色堅牢度* | 級 | 7 | 7 | 7 |
| | 乾燥摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 湿潤摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 繊度 | Den | 497 | 497 | 497 |
| | 引張強度 | GPa | 5.4 | 5.0 | 5.7 |
| | 初期引張弾性率 | GPa | 199 | 186 | 209 |
| 総合判定 | | ○ | ○ | × | × |

* カーボンアーケ灯光に対する染色堅牢度

[0042]

[Table 2]

| | | | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 3 |
|--------|---------|--------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| ポリマー | 種類 | — | PBO | PBO | PBO |
| 着色剤 | 名称 | — | C. I. ソルベント バイオレット13 | C. I. ソルベント グリーン28 | C. I. ピグメント レッド53 |
| | 添加方法 | — | 紡糸時添加 | 紡糸時添加 | 紡糸時添加 |
| | 含有率 | 重量% | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 紡糸調子 | 背圧上昇 | kg/cm ² | 0.9 | 0.9 | 3.1 |
| 評価(糸条) | 色調 | — | ○ | ○ | × |
| | 染色堅牢度* | 級 | 6 | 6 | 2 |
| | 乾燥摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 湿润摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 繊度 | Den | 497 | 497 | 497 |
| | 引張強度 | GPa | 5.5 | 5.4 | 5.4 |
| | 初期引張弾性率 | GPa | 201 | 201 | 199 |
| 総合判定 | | | ○ | ○ | × |

* カーボンアーク灯光に対する染色堅牢度

[0043] Each poly benzoxazole fiber of the examples 1–4 by this invention had the outstanding color tone, and colorfastness and its fastness to rubbing were also more enough than Table 1 and 2 while it was excellent in the dynamics property of tensile strength and an initial elastic modulus. On the other hand, for the poly benzoxazole fiber of the example 1 of a comparison, if a single fiber is cut and the dyeing condition of a fiber cross section is observed, the coloring agent is unevenly distributed in the fiber cross section, and is not colored to the cross-section core, and the effectiveness of the coloring agent which presented the color tone of yellow peculiar to a poly benzoxazole polymer thru/or a tea network substantially, and was added was not accepted. For both the poly benzoxazole fiber of the example 2 of a comparison, an initial elastic modulus separates from the range of this invention in a list on the strength. Moreover, the back pressure climbing speed in the discharge part of a dope needs frequent, very large filter exchange. For the poly benzoxazole fiber of the example 3 of a comparison, the coloring agent was unevenly distributed in the fiber cross section, and is not colored to the cross-section core like the example 1 of a comparison, and colorfastness was as low as the 2nd class, and it was a thing without practical value.

[0044] The poly benzoxazole continuous glass fiber of the [example 5] example 1 was

used for warp (18 [/inch] configuration) and the woof (18 [/inch] configuration), narrow width textiles (twill) with a width of face of 5cm were created, and this was made into the example 5.

[0045] Using respectively the poly benzoxazole continuous glass fiber indicated in the [examples 6-8] examples 2-4, narrow width textiles were created like the example 5, and these were made into examples 6-8.

[0046] Each fiber textile (textiles) which consists of poly benzoxazole fiber obtained in the examples 5-8 had the outstanding dynamics property and the outstanding color tone, and was suitable as a material of a garments approximation article.

[0047]

[Effect of the Invention] The polybenzazole fiber of this invention has the outstanding color tone, without spoiling a high dynamics property, as stated above. Moreover, since the fiber textile of this invention is constituted considering this polybenzazole fiber as a principal component, it has a too high dynamics property and the outstanding color tone. Therefore, the fiber textile of this invention is very suitable as materials, such as the garments approximation article which combines highly efficient nature and aesthetics, for example, a bulletproof vest, a helmet, a protection manual bag, and an apron.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-27623

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| D 0 1 F 6/74 | Z | | | |
| D 0 3 D 15/00 | A | | | |
| 15/08 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-161211 | (71)出願人 | 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)7月13日 | (72)発明者 | 谷 勝也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名) |
| | | | |

(54)【発明の名称】 ポリベンザゾール繊維及び繊維布帛

(57)【要約】

【目的】 衣料近似品に適用可能な色調を有するポリベンザゾール繊維及び該繊維を主構成成分とする繊維布帛を提供する。

【構成】 ポリベンザゾール繊維は、繊維の横断面中心部まで着色され、且つ強度4.0GPa以上、初期弾性率140GPa以上を有する。ポリベンザゾール繊維としては、ポリベンゾオキサゾール(PBO)ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール(PBT)ホモポリマー、及びPBO、PBTのランダム、シーケンシャル、ブロック共重合ポリマー。着色剤としては、ピグメントイエロー-12、ピグメントイエロー-13、ピグメントオレンジ16、ピグメントブルー7、ピグメントブルー15等の有機顔料、ソルベントグリーン28、ソルトグリーン13等の油溶性染料。前記ポリベンザゾール繊維を主成分として構成される繊維布帛。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維の横断面中心部まで着色され、且つ強度4.0GPa以上、初期弾性率140GPa以上を有するポリベンザゾール繊維。

【請求項2】 請求項1記載のポリベンザゾール繊維を主成分として構成される繊維布帛。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、着色され且つ高い力学特性を有する繊維布帛に関する。さらに詳しくは本発明は、高い力学特性と審美性が要求される防弾チョッキ、ヘルメット、防護用手袋及びエプロン等、衣料近似品の素材として好ましく利用できるポリベンザゾール繊維及び繊維布帛に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、スーパー繊維と称される全芳香族ポリアミド繊維や全芳香族ポリエステル繊維は、その優れた強度・高弾性率や耐熱性及び耐薬品性等の性質を活かして高機能衣料、例えばユニホームやシートベルト、安全ベルト等の分野で広く用いられてきた。近年になってポリエステル繊維やポリアミド繊維と前記スーパー繊維の混紡糸や混織糸を用いて機能性に優れる一般衣料近似品、例えばスポーツ・レジャー用スーツが開発されている。

【0003】 最近になってさらに高い力学特性、例えば4.0GPaを越える引張強度と140GPaを越える初期弾性率、高い耐熱性、例えば分解開始温度670°C、限界酸素指数5.6等を有するポリベンザゾール繊維の工業的な生産技術が開発された。これに伴って該繊維は産業資材用のみならず前記衣料近似品の素材として注目される様になってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリベンザゾール繊維は一般に黄乃至茶系統の色調を帶びており、且つ通常の染料に不染性であるため、色調の点で衣料近似品としての用途は制限を受ける傾向があった。

【0005】 すなわち、ポリベンザゾール繊維に、通常の染料で染色可能な繊維または染色もしくは着色された繊維と合糸又は合撚したり、圧縮空気を用いて絡合させる等の手段を講じた場合、得られる糸条は、可染性繊維または染色もしくは着色された繊維によって表面色調が周期的に変化したり、若しくは霜降り調を呈することが多い。このような不均一な色調を持つ糸条で製編織した布帛は、表面に木目調あるいはモアレと称される模様が形成されやすいという欠点がある。

【0006】 またポリベンザゾールに染着座位を持つ單量体を共重合する方法や、ポリベンザゾールに第三成分を導入して微細構造を乱して繊維分子の分散を図る方法等によって染色性を付与しようとした場合、繊維の力学特性や熱特性が犠牲になりやすく、また改質に要する原

料や加工費用の増大にもつながる。

【0007】 さらにシースコア型の複合紡糸において、シース部に可染性の熱可塑性合成樹脂重合体、前記した染着座位を持つ單量体の共重合体又は第三成分を導入したポリベンザゾール重合体を用いる方法もあるが、何れもポリベンザゾール繊維の持つ優れた特徴が犠牲になる。

【0008】 従って本発明の目的は、ポリベンザゾール繊維の不染性から派生するこれらの欠点を解消して、衣料近似品に適用可能な色調を有するポリベンザゾール繊維及び該繊維を主構成成分とする繊維布帛を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を達成すべく、紡糸原液中に着色剤を加えて紡糸を行なう所謂原液着色法に着目した。該紡糸法をポリベンザゾールの紡糸に適用して詳細に検討した結果、180°C以上の温度で変退色しない染料又は顔料を着色剤として用いることで、力学特性を損なうことなく繊維の横断面内部まで着色された良好な色調のポリベンザゾール繊維が得られることを見い出して本発明に至った。

【0010】 すなわち、本発明のポリベンザゾール繊維は、繊維の横断面中心部まで着色され、且つ強度4.0GPa以上、初期弾性率140GPa以上を有するものである。

【0011】 また、本発明の繊維布帛は、前記ポリベンザゾール繊維を主成分として構成されるものである。

【0012】 本発明のポリベンザゾール繊維は、ポリベンザゾール(PBZ)ポリマーからなるドープを原液着色紡糸して得ることができる。

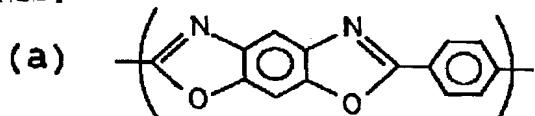
【0013】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリベンザゾール(PBZ)とは、ポリベンゾオキサゾール(PBO)ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール(PBT)ホモポリマー、及びそれらPBO、PBTのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。このようなポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール及びそれらのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーは、例えばWolfeらの「液晶ポリマー組成物、製法と製造物(Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products)」米国特許4,703,103号(October 27, 1987)、「液晶ポリマー組成物、製法と製造物(Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products)」米国特許4,533,692号(August 6, 1985)、「液晶ポリ(2,6-ベンゾチアゾール)組成物、製法と製造物(Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Composition, Process and Products)」米国特許4,533,724号(August 6, 1985)、「液晶ポリマー組成物、製法と製造物(Liquid Crystalline Polymer Compositions, Processes and Products)」米国特許4,533,693号(August 6, 19

85)、Evers の「熱酸化的に安定なP-ベンズオキサゾールとP-ベンゾチアゾールポリマー(Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobis thiazole Polymers)」米国特許4,359,567号(November 16, 1982)、Tasiらの「複素環ブロック共重合体の製法(Method for making Heterocyclic Block Copolymer)」米国特許4,578,432号(March 25, 1986)等に記載されている。

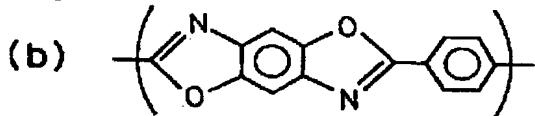
【0014】PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は下記構造式(a)～(h)で表わされるモノマー単位からなり、さらに好ましくは、構造式(a)～(c)から選択されたモノマー単位からなる。

【0015】

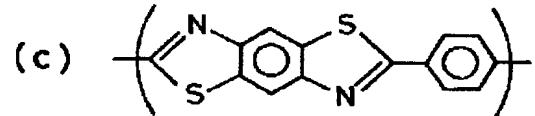
【化1】



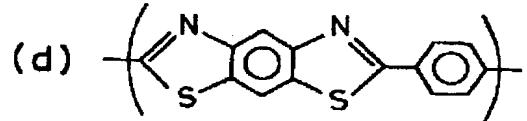
【化2】



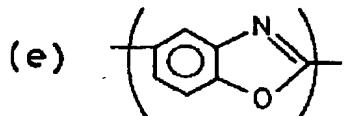
【化3】



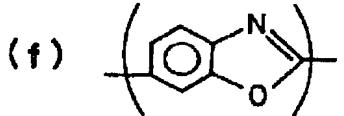
【化4】



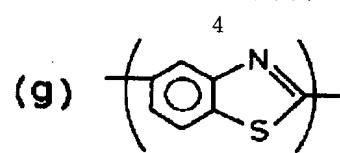
【化5】



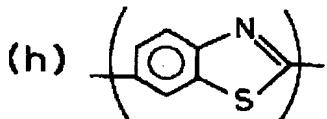
【化6】



【化7】



【化8】



【0016】PBZポリマーのドープを形成するための好適な溶媒としては、クレゾール、PBZポリマーを溶解し得る非酸化性の酸が挙げられる。好適な酸溶媒の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸、高濃度の硫酸、およびこれらの混合物が挙げられる。これら溶媒のうち、さらに好適な溶媒は、ポリリン酸およびメタンスルホン酸である。また最も好適な溶媒は、ポリリン酸である。PBZポリマードープにおける溶媒中のポリマー濃度は、好ましくは少なくとも7重量%であり、さらに好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは少なくとも14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を超えることはない。

【0017】上記のPBZポリマーやコポリマー、およびドープは公知の手法により合成することができる。例えばWolfe らの前述の米国特許4,533,693号(August 6, 1985)、Sybert らの米国特許4,772,678号(September 20, 1988)、Harris の米国特許4,847,350号(July 11, 1989)に見られる。また、PBO合成法については、例えば特表昭63-500529号公報に記載がある。PBZポリマーは、Gregory らの米国特許5,089,591(February 18, 1992)によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

【0018】本発明で使用する着色剤としては、油溶性染料及び有機顔料が挙げられる。使用する着色剤の種類に特に制限はないが、着色剤には、繊維工程における化学的諸条件、例えば洗浄に用いる水、ポリリン酸やメタンスルホン酸等で代表される前記の紡糸原液を構成する溶剤、およびポリベンザゾールによって化学反応あるいは結晶変換等を起こさないこと、さらには繊維の製造時の物理的諸条件で変退色しない耐熱性が必要である。ここで耐熱性とは具体的には、少なくとも180°Cで10分間加熱したとき変退色しないことを意味する。係る観点から本発明に適用可能な有機顔料としては、カラーインデックス名で、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントオレンジ16、ピグメントブルー7、ピグメントブルー15等が例示される。また油溶性染料で好ましいものとしては、ソルベントグリーン28、ソルトグリーン13等を挙げることができる。こ

これら着色剤は、一種を単独で用いても良いが、色相の点から二種以上を併用することも可能である。

【0019】本発明において使用する着色剤が有機顔料である場合、有機顔料の平均粒子径は0.1～0.3μmの範囲が好ましい。なぜなら平均粒子径が0.1μm未満の場合には紡糸原液中で粒子の二次凝集を生じて着色力が低下し、平均粒子径が0.3μmを越える場合には繊維の力学特性、例えば強度や耐摩耗性及び柔軟性等を損なうからである。

【0020】前記着色剤をポリベンザゾール紡糸原液に添加・分散させるには、(1)縮合系に予め一定量の着色剤を添加する所謂縮合時法、(2)紡糸原液の供給装置と紡糸装置との間で、着色剤をインライン供給して混合する所謂紡糸前法、なお、ここで供給装置とは重合工程と紡糸工程とが連続化されている場合は重合装置を、また重合工程と紡糸工程が非連続の場合には紡糸原液の貯蔵タンクとそれに付設される移送設備を意味する。

(3)紡糸装置の内部、例えば昇圧装置と紡糸口金の間において着色剤を供給・混合する所謂紡糸時法等の方法が挙げられる。これらの方法のうち、紡糸時法が好適である。なぜなら前記縮合時法は縮合釜から紡糸設備まで着色剤で汚染されるため、着色剤の切り替えに際して広い範囲の洗浄を必要とし、また紡糸前法も同様に装置の汚染範囲が広く洗浄費用が高いため、同一色調で大量に生産する場合以外は採用しがたい。これに対して紡糸時法は着色剤による汚染範囲が狭いので、着色剤の銘柄切り替え作業が容易であり、切り替え費用も前二者の方法に比べて安いからである。なお、紡糸時法はインジェクション法とマスター・バッチ法の何れも採用できるが、ポリベンザゾール紡糸原液の粘度が高いことと、着色剤の均一分散性とを考慮すると、後者を採用することが好ましい。

【0021】紡糸原液に対する着色剤の添加量は着色剤の種類にもよるが、好ましくは1～5重量%であり、特に好ましくは2～3重量%である。着色剤の添加量が1重量%未満であるとポリベンザゾール繊維の濃色が得にくく、審美性が損なわれる。また添加量が5重量%を越えると紡糸の調子が悪化し、また得られるポリベンザゾール繊維の力学特性、例えば強度や耐摩耗性そして柔軟性等を損なうからである。

【0022】本発明のポリベンザゾール繊維は、少なくとも4.0GPaの引張強度と、少なくとも140GPaの初期引張弾性率の力学特性を持つことが必要である。該繊維の引張強度が4.0GPa未満又は初期引張弾性率が140GPa未満の場合には、該繊維又は該繊維を用いて製編織した布帛の力学特性は低くなり、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維及び超高分子量ポリエチレン繊維と競合できなくなる。また該繊維の特徴である高引張強度と高初期引張弾性率に基づく軽量化の効果も失われる。

【0023】また、本発明のポリベンザゾール繊維は、小角X線散乱のギニエプロットで求められる繊維表面のポイド断面の平均直径が25Å以下のものが好ましい。本発明者らが開発において最初に遭遇した問題点は着色剤等の均一分散の問題である。繊維構造と均一分散性の関係について鋭意検討した結果、ポリベンザゾール繊維の小角X線散乱で測定されるポイドの繊維断面における平均直径と均一分散性とが相關することが明らかとなった。ポリベンザゾール繊維では一般にポイドが発生し易く、顕微鏡で容易に観察できる。こうした巨大なポイドは着色剤の均一分散性を阻害するであろうことは容易に推定できる。顕微鏡で観察できない場合でも多くの小さなポイドは存在する。微小な100Å以下のポイドは小角X線散乱で評価できる。こうした微小ポイドのポイド径を測定したところ、そのサイズと着色剤の均一分散性が逆相関すること、およびポイド径が25Å以下となると均一分散性にポイドサイズが影響を与えることなどが見いだされた。

【0024】ポイド直径を25Å以下にする方法の一つとして、ポリベンザゾールを主成分とするポリマーとポリリン酸とからなる重合ドープを溶液紡糸して繊維を製造するに際し、乾燥工程前に繊維油剤及び繊維油剤に不溶の微粉末を分散させた仕上げ剤の少なくとも一方を繊維に付与し、かつ乾燥工程時になるべく低温で乾燥することが大きな効果を示すを見いたした。

【0025】ポイド径の測定は次のように行うことができる。

<ポイド径の測定方法>小角X線散乱強度の測定は、クラツキカメラを用いて行う。試料繊維の約6mを測定ホルダーに巻き付ける。X線の出力は45kV 150mAで、CuK α 線をニッケルフィルターで単色化して用いる。クラツキカメラの縦制限スリットは4.2mm、幅制限スリットは0.07mm、受光部スリットの縦制限は1.0mm、幅制限は0.14mmで行った。測定範囲は0.1度から3度である。ステップ幅は0.025度刻みで、30秒もしくはそれ以上積算する。バックグラウンド散乱の補正は、試料および空気散乱の測定結果から次式を用いて行う。

$$I = \mu I_{\text{sample}} - I_{\text{air}}$$

$$\mu = I_{\text{air}} / I_{\text{sample}} (O)$$

ここでIは真の散乱強度、I_{sample}は試料を入れた状態での実測散乱強度、I_{air}は試料を入れないで測定した強度を示す。試料測定後、散乱角0度で強度測定を行い、試料の吸収係数を決定する。ポイドサイズの測定はギニエプロットを用いて行う。散乱強度(I)の対数と散乱ペクトル(k)の自乗をプロットし、kの自乗の値が0から0.01Å⁻²の範囲のデータについて直線近似し、直線の傾き(s)から次式を用いてポイド直径(D)を計算する。

$$D = 2 (2S)^{1/2}$$

【0026】本発明の着色された繊維布帛は、前記した着色したポリベンザゾール繊維を主成分として構成される。着色されたポリベンザゾール繊維は長繊維、短繊維又は紡績糸であってもよく、繊維布帛の形態には編物、織物、不織布等が含まれる。また該繊維布帛の力学特性及び色調を著しく損わない範囲で、他の着色された繊維若しくは可染性繊維が混合されてもよい。また布帛を構成する手段に制限はなく、通常公知の何れの方法をも用いることができる。例えば、従来のシャットル織機やジエット織機、グリッパーシャットル織機、レピア織機等の革新的なシャットルレス織機を用いて製織する方法、例えば、円型編機、平型編機を用いて製編する方法、ウエップを積層して不織布とする方法等である。

【0027】

【実施例】まず、本発明における評価方法を示す。

【0028】<繊度の測定法>試料を標準状態（温度 $2 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 2\%$ の状態）の試験室で24時間静置した後、ラップリールを用いて試料90mを採取し、その重量を測定して9000mの重量に換算して繊度とした。

【0029】<繊維の引張強度・初期弾性率の測定法> J I S L 1 0 1 3 (1981) の7. 5. 1に準じ、標準状態の試験室でオリエンテック(株)製のテンション型試験機を使用して、把み間隔20cm、引張速度100%/分、n=10で糸条の強伸度を測定した。

【0030】<繊維の測色方法>目視により繊維及び布帛の色調を判定した。

【0031】<染色堅牢度の試験方法> J I S L 0 8 4 2 (1988) に記載の試験方法に準じて、染色堅牢度を評価した。

【0032】<摩擦堅牢度の試験方法> J I S L 0 8 4 9 (1971) に準拠して、摩擦試験機2型によって乾燥状態と湿潤状態の摩擦堅牢度を評価した。

【0033】[実施例1] メタンスルホン酸を溶媒として 25°C の温度で測定した極限粘度が 2.8 dL/g のポリベンズオキサゾール重合体のポリリン酸溶液（濃度14重量%）を 170°C に加熱し、着色剤としてC. I. ピグメントブルー15 [Phthalocyanine ·Blue、日本ピグメント(株)製、C. I. 74160] をポリベンズオキサゾール重合体に対する量が20重量%（ドープに対する量が2.8重量%）となるように添加し、ニーダーを用いて混合・分散させて濃厚着色物A（マスターbatch）を得た。

【0034】一方、ポリベンズオキサゾール重合体をポリリン酸に溶解した未着色の紡糸原液B（濃度14重量%）を、 170°C に加熱された状態で昇圧装置を通過させて紡糸装置に供給した。該紡糸装置内で未着色紡糸原液Bをギヤポンプを用いて計量し、一方、前記濃厚着色物Aを別のギヤポンプによって、得られるポリベンズオキサゾール繊維の着色剤含有率が1.6重量%となるよ

うに計量しつつ、未着色紡糸原液Bの流路に圧入した。このようにして、未着色紡糸原液Bに濃厚着色物Aが添加された紡糸原液Cを得た。

【0035】該紡糸原液Cをエレメント数15を有する静止混合器（スタティックミキサー）を通過させた後、さらに無機物から成る層厚50mmの粒子充填層と、直徑2mmの細孔が格子状に複数個穿孔された分散板とを通過させた。次いで該分散板の後方に並列的に配設した複数個の静止型混合器に紡糸原液Cを導入して、着色剤を混合・拡散させた。さらに直徑が $10 \mu\text{m}$ の焼結金属繊維の布帛で構成された積層体を通過させた。そして孔径 0.20 mm 、孔長 0.44 mm 及び孔数332個の細孔を有する紡糸口金から、温度 173°C 、単孔当り $0.226 \text{ g}/\text{分}$ で吐出した。

【0036】紡出された糸条に、該紡糸口金の下方の $2 \sim 47 \text{ cm}$ の範囲に亘り整流された温度 70°C の空気を $0.5 \text{ m}/\text{秒}$ の速度で吹き付けた後、該紡糸口金の下方 50 cm の位置に配設された、温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保たれた濃度20重量%のリン酸液を抽出媒体とする漏斗型形状の抽出浴に導入した。次いで該抽出浴外の下方に設置した複数の第一ロール（群）に巻き崖けて糸条の方向を変更させた後、第二巻ロール（群）に巻き掛けて張力を解放すると同時に、該ロール（群）に近接した位置に設けたスプレー装置から走行糸条に水噴射させて溶媒の抽出を行なった。引き続いて糸条に、ポリエーテルを主成分とする紡糸油剤を繊維に対して0.8重量%付与した後、温度 $180 \sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱された複数のロール群を順次通過させて、糸条の水分率が2重量%以下となるよう乾燥した。さらにポリエーテルを主成分とする紡糸油剤を繊維に対して0.8重量%付与した後、 $200 \text{ m}/\text{分}$ の速度でパッケージに巻き上げた。このようにして、本発明のポリベンズオキサゾール繊維を得た。得られた繊維の評価結果を表1に示す。

【0037】[実施例2] ポリベンズオキサゾール繊維の着色剤含有率が2.7重量%となるように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリベンズオキサゾール繊維を得た。得られた繊維の評価結果を表1に示す。

【0038】[比較例1～2] ポリベンズオキサゾール繊維の着色剤含有率が、それぞれ0.7重量%（比較例1）、3.7重量%（比較例2）となるように未着色紡糸原液Bに対する濃厚着色物Aの混合量を変更した以外は、実施例1と同様にしてポリベンズオキサゾール繊維を得た。得られた繊維の評価結果を表1に示す。

【0039】[実施例3～4、比較例3] 実施例1における着色剤C. I. ピグメントブルー15に代えて、それぞれC. I. ソルベントグリーン28 [ヘキスト(株)製]（実施例3）、C. I. ソルベントバイオレット13 [ヘキスト(株)製]（実施例4）、C. I. ピグメントレッド53 [日本ピグメント(株)製]（比較例3）を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリベ

ンズオキサゾール纖維を得た。得られた纖維の評価結果を表2に示す。

【0040】[比較例4] 実施例1において着色剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様の製糸条件で未着色のポリベンズオキサゾール纖維を得た。これを分散料 [Disperse FastBlue B/Diacelliton Fast Blue BF]

(三菱化成(株) 製、C. I. 61500) を用いて、染料濃度2%、分散剤にDisper TL 1g/lを、助剤に*

* 酢酸0.5mI/l、浴比1:100、温度・時間130°C×60分の条件で染色した。次いで70°Cの温水で20分間洗浄した後、仕上げ油剤の付与と乾燥を行なった。得られた着色纖維の染色堅牢度及び摩擦堅牢度はともに1級と非常に劣っていた。

【0041】

【表1】

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--------|----------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ポリマー | 種類 | - | PBO | PBO | PBO |
| 着色剤 | 名称 | - | C. I. ピグメント ブルー・15 | C. I. ピグメント ブルー・15 | C. I. ピグメント ブルー・15 |
| | 添加方法 | - | 紡糸時 添加 | 紡糸時 添加 | 紡糸時 添加 |
| | 含有率 重量% | 1.6 | 2.7 | 0.7 | 3.7 |
| 紡糸調子 | 背圧上昇 kg/cm ² | 2.8 | 3.3 | 1.7 | 5.3 |
| 評価(糸条) | 色調 | - | ○ | ○ | × |
| | 染色堅牢度* | 級 | 7 | 7 | 7 |
| | 乾燥摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 湿潤摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 | 5 |
| | 繊度 | Den | 497 | 497 | 497 |
| | 引張強度 | GPa | 5.4 | 5.0 | 5.7 |
| | 初期引張弾性率 | GPa | 199 | 186 | 209 |
| | 総合判定 | | ○ | ○ | × |

* カーボンアーク灯光に対する染色堅牢度

【0042】

※※【表2】

| | | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 3 |
|--------|----------------------------|----------|-------------------------|-----------------------|
| ポリマー | 種類 | - | PBO | PBO |
| 着色剤 | 名称 | - | C. I. ソルベント バイオレット13 | C. I. ソルベント グリーン28 |
| | 添加方法 | - | 紡糸時 添加 | 紡糸時 添加 |
| | 含有率 重量% | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 紡糸調子 | 背圧上昇 kg/cm ² | 0.9 | 0.9 | 3.1 |
| 評価(糸条) | 色調 | - | ○ | ○ |
| | 染色堅牢度* | 級 | 6 | 6 |
| | 乾燥摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 |
| | 湿潤摩擦堅牢度 | 級 | 5 | 5 |
| | 繊度 | Den | 497 | 497 |
| | 引張強度 | GPa | 5.5 | 5.4 |
| | 初期引張弾性率 | GPa | 201 | 201 |
| | 総合判定 | | ○ | × |

* カーボンアーク灯光に対する染色堅牢度

【0043】表1および表2より、本発明による実施例1~4のポリベンズオキサゾール纖維はいずれも、引張強度および初期弾性率の力学特性に優れるとともに、優れた色調を有し、染色堅牢度、摩擦堅牢度も十分であつ

た。一方、比較例1のポリベンズオキサゾール纖維では、単纖維をカットして纖維断面の染色状態を観察すると着色剤が纖維横断面内で偏在しており、横断面中心部まで着色されているものではなく、また、実質的にポリ

ベンズオキサゾールポリマーに固有な黄乃至茶系統の色調を呈し、添加した着色剤の効果は認められなかった。比較例2のポリベンズオキサゾール繊維では、強度並びに初期弾性率が共に本発明の範囲から外れる。またドープの吐出部における背圧上昇速度が極めて大きく頻繁なフィルター交換を必要とする。比較例3のポリベンズオキサゾール繊維では、比較例1と同様に着色剤が繊維横断面内で偏在しており、横断面中心部まで着色されているものではなく、また、染色堅牢度が2級と低く、実用的な価値のないものであった。

【0044】【実施例5】実施例1のポリベンズオキサゾール長繊維を経糸（構成18本／インチ）と緯糸（構成18本／インチ）に用いて、幅5cmの細幅織物（綾織）を作成し、これを実施例5とした。

【0045】【実施例6～8】実施例2～4に記載したポリベンズオキサゾール長繊維をそれぞれ用いて、実施

例5と同様にして細幅織物を作成し、これらを実施例6～8とした。

【0046】実施例5～8で得られたポリベンズオキサゾール繊維からなる繊維布帛（織物）はいずれも、優れた力学特性と色調を有し、衣料近似品の素材として好適なものであった。

【0047】

【発明の効果】本発明のポリベンザゾール繊維は、以上述べたように、高い力学特性が損なわれることなく、優れた色調を有するものである。また本発明の繊維布帛は、このポリベンザゾール繊維を主成分として構成されたものであるので、やはり高い力学特性と優れた色調を有する。従って、本発明の繊維布帛は、高機能性と審美性を兼ね備えた衣料近似品、例えば防弾チョッキ、ヘルメット、防護用手袋、エプロン等の素材として非常に好適である。